9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS







TÍTULO DO TRABALHO:

PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO A PARTIR DE SEMENTES DE AÇAÍ (EUTERPE OLERACEA) VIA PIRÓLISE EM ESCALA DE LABORATÓRIO

AUTORES:

Douglas Alberto Rocha de Castro[1], Lauro Henrique Hamoy Guerreiro[2], Marcelo Costa Santos[3], Haroldo Jorge da Silva Ribeiro[1], Wenderson Gomes dos Santos[1], Nélio Teixeira Machado[2].

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Pará/Instituto de Tecnologia/Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Naturais (PRODERNA/ITEC/UFPA)[1], Universidade Federal Rural do Pará/Campus Capanema (UFRA/CAPANEMA)[3], Universidade Federal do Pará/Faculdade de Engenharia Química (FEQ/ITEC/UFPA).[2]

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8° Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9° PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 9° PDPETRO.

VISIT…

LANZAROTE Caliente.COM

PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO A PARTIR DE SEMENTES DE AÇAÍ (EUTERPE OLERACEA) VIA PIRÓLISE EM ESCALA DE LABORATÓRIO

Abstract

In this work we investigated the process of producing biochar from açaí (Euterpe oleracea) seeds via pyrolysis in a laboratory scale. The experiments were run at 400 and 450 ºC, 1.0 atm, using a cylindrical boron-silicate glass reactor of 100 ml, inserted in a cylindrical oven of ceramic resistance, with digital temperature control, heating rate of 10 ° C / min and reaction time, coupled to the Liebig condenser, and thermostatic bath with digital control of the cooling water temperature The reaction produces non-condensable gases, organic liquid product (bio-oil), and a solid phase (biochar). The solid phase was characterized morphologically through the XRD, SEM, EDX and BET analyzes. The reaction products presented yields of 35.30% (w / w), 31.15% (w / w), 15.43% (w / w), and 18.12% (w / w) Organic, solid, aqueous, and gaseous, respectively at 400ºC, as well as 45.69% (w / w), 27.94% (w / w), 7.13% (w / w), and 19.24% w / w for the organic, solid, aqueous phases, and gaseous, respectively at 450°C. The solid phase and aqueous phase yields were observed to decrease with increasing temperature while the yield of the bio oil increased while the yield of the gas phase did not show significant change. The morphological analysis of the solid phase through XRD showed no crystalline structures (amorphous phase), while the SEM showed an increase in pore number as well as an increase in diameter (0.360 - 1.990 nm) and pore volume (0.263-1.892 mm^3 / g). The BET confirmed an increase of approximately 30% of the surface area, from 3.06 m^2 / g to 3.96 m^2 / g, with the increase in temperature. The experimental results demonstrated an increase in the morphological characteristics of the solid phase at 450°C, with the potential application of Bio-Bio as a bioadhesive agent for its possible application in soil remediation.

Introdução

A elevada demanda energética de combustíveis fósseis no planeta estimulou o interesse em fontes renováveis de energia, que reduzam os impactos ambientais atualmente presentes. O desenvolvimento de combustíveis alternativos a partir de recursos renováveis, como a biomassa, tem recebido atenção em todos os países, principalmente no Brasil, devido a sua alta diversidade biológica. Nessa perspectiva surge à necessidade de estudos em processos de transformação de recursos naturais para produção de biocombustíveis. A conversão termoquímica é um dos processos para a produção de combustíveis, dentre elas podemos destacar o processo de Pirólise ou craqueamento que consiste em um processo de conversão térmica da biomassa em energia, onde, em um ambiente inerte, se utiliza elevadas temperaturas produzindo produtos gasosos, líquidos e sólidos (Suarez et al., 2009).

A incorporação de Biocarvão no solo pode ser utilizada como condicionador do solo para aumentar a fertilidade do solo, principalmente devido à sua elevada capacidade de absorção para água e nutrientes além de amenizar as emissões de gases, por sequestro de CO_2. Um benefício adicional do Biocarvão é o potencial para melhorar a acidificação do solo através da degradação de carbonatos contidos no Biocarvão (Bruun et al., 2014). Este tipo de Biocarvão pode ser produzido através da utilização de temperaturas mais baixas (cerca de 450 °C) que as temperaturas de obtenção de carvões ativados e tempo de residência curto ocasionando o aumento da capacidade de adsorção física, resultado da sua elevada porosidade e área superficial específica. No entanto, seus efeitos sobre o sequestro de carbono, fertilidade do solo em longo prazo e remediação ambiental são dependentes de suas propriedades físico-químicas referentes a cada tipo de biomassa (Novotny et al., 2015).

A produção do Açaí é uma das atividades mais importantes para o estado do Pará. Segundo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2007), somente na cidade de Belém, existem cerca de 3 mil estabelecimentos que comercializam o açaí já processado, atendendo a um consumo diário de 440

toneladas do fruto e gerando aproximadamente 365 toneladas por dia de lixo orgânico, constituído principalmente de caroços. Apesar de todos os seus benefícios, o caroço do Açaí gera impactos ambientais. Cerca de 80% do total de açaí processado transforma-se em resíduo, ainda sem destinação econômica adequada, sendo jogados sem nenhum tratamento nos rios e lixões. Com isso, a vasta quantidade de resíduos sólidos orgânicos gerados na cidade de Belém-PA provenientes do despolpamento de frutos como o açaí (Euterpe oleracea), torna o estudo da produção de biocarvão oriundo do caroço de açaí via Pirólise uma prática interessante, tendo em vista a quantidade de matéria prima disponível, possibilitando dessa forma a reutilização desses resíduos para a geração de energias renováveis.

Neste sentido, investigou-se a produção de Biocarvão a partir de caroço de açaí via Pirólise em escala de bancada nas temperaturas de 400 e 450°C e avaliou sua morfologia para um possível reaproveitamento como bioadsorvente para a remediação de solos.

Metodologia

Coleta e preparo da matéria prima

Para a realização do processo de Pirólise foram coletados 120 kg do caroço do açaí em um estabelecimento comercial de despolpamento do fruto, localizado no bairro do Guamá, município de Belém-PA. Para O preparo foram realizados os processos de Secagem no Laboratório de Separações Térmicas (THERMITEK/FEQ/ITEC/UFPA) e Cominuição dos caroços na Usina de Materiais da Faculdade de Engenharia Química (USIMAT/FEQ/ITEC/UFPA).

Processo de Secagem do caroço de açaí

Objetivando reduzir o teor de umidade do caroço de açaí, foi realizado inicialmente o processo de secagem em uma estufa térmica com recirculação de ar e controle analógico de temperatura SOC. FABBE. Ltda, MOD.170 (Figura 1), a 100ºC por um período de 24 horas.



Figura 1 - Estufa Térmica e a disposição do material nas bandejas do equipamento.

Processo de Cominuição e Peneiramento

Após o processo de Secagem foi realizado o processo de Cominuição dos caroços de açaí em um moinho de facas, modelo TRAPP TRF 600. Logo em seguida, realizado o Peneiramento utilizando uma peneira de 18 MESH a fim de retirar o excesso de fibras do caroço de açaí.

Processo de Pirólise

Os experimentos de Pirólise foram realizados em um aparato experimental em escala de bancada (Figura 2) constituída de um reator de vidro borosilicato com capacidade de 100 ml, um forno

encamisado com controle digital de tempo e temperatura e um sistema de troca térmica constituído por um condensador reto e um banho termostático com recirculação. Com o término do processo, pesaram-se as massas da fase aquosa, da fase orgânica e da fase sólida para o cálculo de rendimento do processo de acordo com a Equação 1.



Figura 2 – Aparato experimental de Pirólise.

$$R = (M_f - M_i) \times 100 \quad \textbf{(1)}$$

Onde, R = rendimento; M_f = massa final; M_i = massa inicial.

Para a realização das Pirólises foram utilizadas aproximadamente 50 g de caroço de açaí cominuído e seco, pesados em uma balança semi analítica, após a pesagem programou-se o controlador de tempo e temperatura MODELO THERMA 90 DP 201 - 000 para os experimentos a 400 ºC e 450 ºC.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização microestrutural. A interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área ou o microvolume a ser analisado gera uma série de sinais que podem ser utilizados para caracterizar as propriedades da amostra, tais como, composição, superfície topográfica, cristalografia possibilitando a definição qualitativa ou quantitativa dos elementos químicos presentes na área analisada. Com isso, foram capturadas imagens nas escalas e 100 um e 50 um. O equipamento utilizado foi o Hitachi modelo TM 3000 equipado com detector EDS (swift ED3000 x-ray) para análises semi-quantitativas.

Difratometria de Raios-X pelo Método do Pó (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma técnica padrão para caracterizar a estrutura cristalina dos materiais. Ela também pode ser utilizada para quantificar o tamanho dos cristalitos e dos materiais carbonosos. A caracterização de coque do caroço de açaí foi realizada utilizando a técnica de difratometria de raios-X. A técnica de DRX foi realizada no Difratômetro de raios X modelo BRUKER-binary V4 RAW (radiação CuKα, filtro de Ni, operando a 40 kV, 30 mA e comprimento de onda λ=0,154 nm). Equipado com o software X'Pert Data Collector, (versão 2.1a). O intervalo de varredura foi para valores de 2θ variando entre 5° e 75°. A velocidade de varredura foi de 1° mim-1 e o passo de leitura foi de 0,01°.

Análises de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

As estimativas da área superficial e distribuição do tamanho de poros das amostras fora realizadas em um analisador automatizado de área de superfície e porosidade MICROMERITICS, modelo

TRISTAR II 3020 V 1.03, o qual utiliza a técnica de sorção de gás nitrogênio, conhecido como método B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller). O pré-tratamento das amostras foi realizado mediante aquecimento a vácuo em temperatura de 150 °C, durante 2 horas. As análises utilizando o método BET foram realizadas pelo Laboratório de Catálises e Oleoquímica LCO/FQ/UFPA.

Resultados e Discussão

Processo de Secagem, Cominuição e Peneiramento

A Tabela 1 apresenta os rendimentos referentes aos processos de Secagem, Cominuição e Peneiramento, bem como o rendimento total do processo de pré-tratamento realizado. Com os resultados apresentados abaixo notou-se que aproximadamente 40 % da massa inicial de biomassa era água.

Tabela 1- Dados resultantes dos processos de Secagem, Cominuição e Peneiramento

Dados	Secagem	Cominuição	Peneiramento	η Total
Massa Inicial (kg)	120	70,7	66,7	120
Massa Final (kg)	70,7	66,7	56,2	56,2
Rendimento (%)	58,92	94,34	84,26	46,83

Esses procedimentos foram realizados antes dos processos de Pirólise para melhorar os rendimentos de bio-óleo e de biocarvão, uma vez que, diminuindo o tamanho de partícula temos uma maior superfície de contato para a carbonização da biomassa. Obtiveram-se também como resultados do peneiramento as seguintes configurações de amostra: caroço + fibra (a), somente caroço (b) e somente fibra(c), conforme mostra a Figura 5.

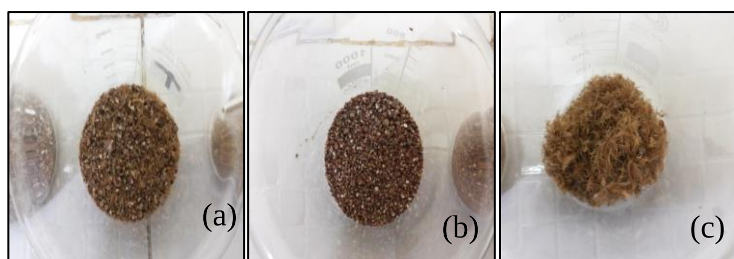


Figura 5 – Amostras após a Secagem, Cominuição e Peneiramento.

Processo de Pirólise

De acordo com a Figura 6, tem-se como resultados do processo de Pirólise em escala de laboratório: gases não condensáveis (a), queima desses gases (b), geração do bio-óleo e fase aquosa (c) e produção de biocarvão (d).

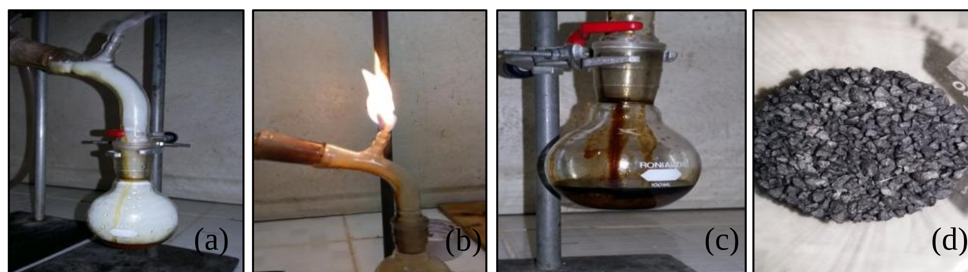


Figura 6 – Produtos do Processo de Pirólise.

A Tabela 2 demonstra os resultados obtidos durante o processo de Pirólise em termos mássicos e de rendimento para cada produto.

Tabela 2- Dados resultantes dos processos de Pirólise nas temperaturas de 400°C e 450°C

Dados de Processo	Exp. 400°C	η (%)	Exp. 450°C	η (%)
Massa de Biomassa (g)	50,15	--	50,21	--
Massa da Fase Aquosa (g)	7,74	15,43	3,58	7,13
Massa da Fase Bio-óleo (g)	17,7	35,30	22,94	45,69
Massa da Fase Biocarvão (g)	15,62	31,15	14,03	27,94
Massa da Fase Gás (g)	9,09	18,12	9,66	19,24

Como se pode observar na tabela acima, para o experimento realizado a temperatura de 400°C, obteve-se o rendimento de 31,15 % para o biocarvão e rendimento de bio-óleo de 35,30 %, Para o experimento realizado a 450 °C obteve-se o rendimento de 27,94 % para o biocarvão e rendimento de bio-óleo de 45,69 %. Com isso, os resultados mostraram que o rendimento de Biocarvão diminuiu enquanto o rendimento de bio-óleo aumentou, devido ao acréscimo de 50°C.

Resultados de MEV e EDS

Através do microscópio eletrônico de varredura, obteve-se registro em alta definição das amostras do caroço de açaí com zoom de 600 x, 1.2k x nas diferentes escalas 50um e 100um, notando-se a alteração da morfologia das amostras do processo de Pirólise para as temperaturas 400°C (Figura 7) e 450°C (Figura 8).

Com base nas imagens de MEV, nota-se uma influência na distribuição do tamanho das partículas nas amostras de Biocarvão decorrente a variação de temperatura da Pirólise. Percebe-se que o aumento da temperatura ocasionou uma diminuição do tamanho das partículas, além do aumento no número de poros e diâmetro de poros.

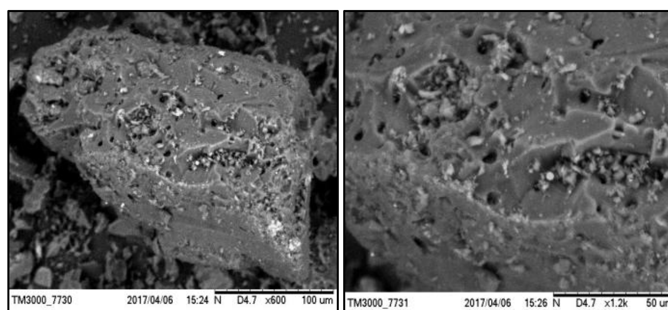


Figura 7 – MEV da amostra de Biocarvão a 400°C.

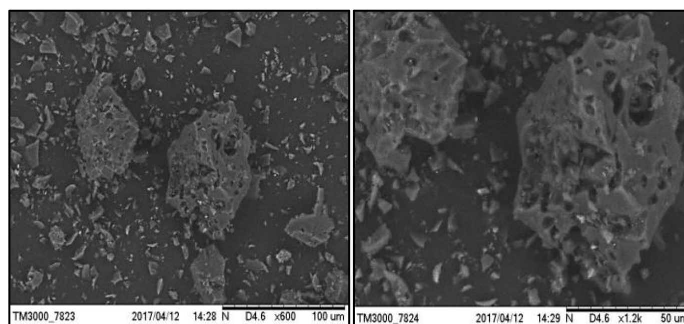
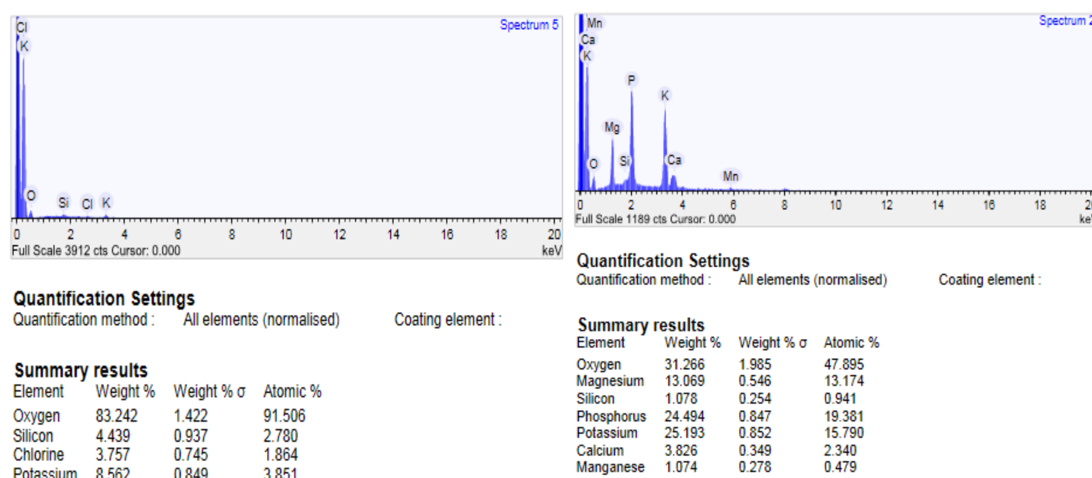


Figura 8 – MEV da amostra de Biocarvão a 450°C.

As análises de EDS foram realizadas visando à identificação da composição química semi quantitativa das amostras. Com isso, são apresentados os espectros de EDS demonstrando a composição das amostras de Biocarvão a 400 e 450°C. Pelos espectros de EDS (Figura 9), os Biocarvões a 400°C e 450°C apresentaram composição semelhante, com presença de oxigênio e alguns compostos inorgânicos, como magnésio, alumínio, silício, fósforo, enxofre, potássio, cálcio e ferro. Estes compostos são comumente encontrados em amostras de Biocarvão obtidos a partir de matérias-primas provenientes de biomassa vegetal (Bourke, 2007).



Quantification Settings
Quantification method : All elements (normalised) Coating element :

Summary results

Element	Weight %	Weight % σ	Atomic %
Oxygen	83.242	1.422	91.506
Silicon	4.439	0.937	2.780
Chlorine	3.757	0.745	1.864
Potassium	8.562	0.849	3.851

Quantification Settings
Quantification method : All elements (normalised) Coating element :

Summary results

Element	Weight %	Weight % σ	Atomic %
Oxygen	31.266	1.985	47.895
Magnesium	13.069	0.546	13.174
Silicon	1.078	0.254	0.941
Phosphorus	24.494	0.847	19.381
Potassium	25.193	0.852	15.790
Calcium	3.826	0.349	2.340
Manganese	1.074	0.278	0.479

Figura 9 – Espectros de EDS dos biocarvões a 400 °C (a) e a 450 °C (b).

Resultados de Difratometria de Raios-X pelo Método do Pó (DRX)

Os resultados de DRX do biocarvão (experimento a 400°C) apresentam ausência de picos referentes à presença de fases mineralógicas, ou seja, este espectro mostrou a presença de uma fase amorfa. Conforme podemos observar nos difratogramas da Figura 10.

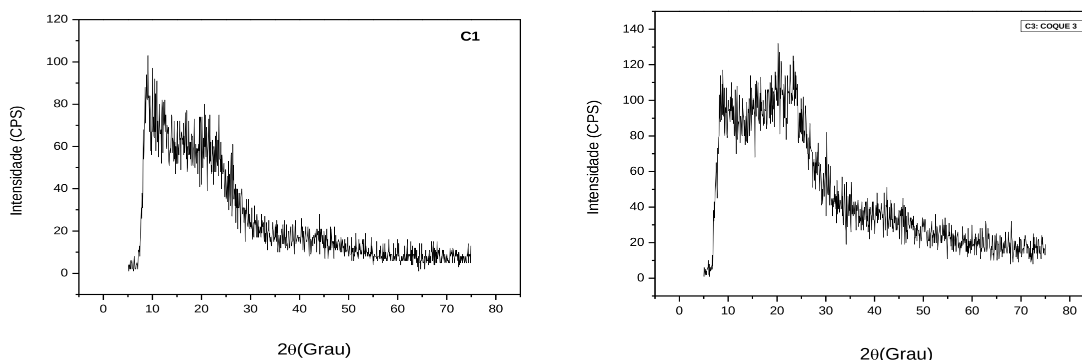


Figura 10 – Espectros de DRX para amostra a 400°C e a 450°C.

Resultados de BET

As análises realizadas pelo método de BET fornecem informações relacionadas à área superficial das amostras e caracterização de porosidade. A origem utilizada para a obtenção do Biocarvão, as condições experimentais empregadas no processo de Pirólise, principalmente a temperaturas são determinantes para a porosidade (volume e diâmetro de poros) das amostras. Assim, a formação de poros ocorre devido a elevadas temperaturas. Na Tabela 3 temos os resultados da análise de BET.

Tabela 3- Resultados de BET para os Biocarvões.

Amostra	Área superficial ($m^2 . g^{-1}$)	Volume de poros ($mm^3 . g^{-1}$)	Diâmetro de poros (nm)
400 °C	3,0596	0,263	0,36046
450 °C	3,9583	1,892	1,99096

De acordo com a tabela acima, a área superficial e a porosidade do Biocarvão tendem a aumentar em relação à temperatura de Pirólise. Notou-se para o presente estudo uma variação significativa nos diâmetros dos poros entre as amostras de 400 e 450°C. Neste sentido, para o Biocarvão de 450 °C obteve-se um valor de diâmetro de poros de 1.99096 nm, aumento de 550% em relação a amostra de 400 °C (0,36046 nm). De acordo com Rouquerol (1994), os particulados sólidos podem ser classificados em estruturas microporosas, mesoporosas e macroporosas, com diâmetro menor do que 2 nm, entre 2 e 50 nm, e maiores que 50 nm, respectivamente. Assim, as amostras do Biocarvão apresentaram superfície microporosas com diâmetros de inferiores a 2 nm.

Conclusões

Analisando-se os procedimentos de pré-tratamento da matéria-prima utilizada observou-se um rendimento satisfatório para quantidade de biomassa processada obtida, tendo em vista os vários processos físicos realizados. Com a análise de MEV, notou-se o incremento da caracterização morfológica do Biocarvão produzido uma vez que, foram observados um número significativo de poros tanto no experimento a 400°C como para o experimento a 450°C. Com o teste de DRX não foi quantificada a presença de estruturas cristalinas, caracterizando-se o material particulado como uma fase amorfa. Com a análise de BET confirmou-se o incremento do diâmetro (0,360 - 1,990 nm) e volume dos poros (0,263 - 1,892 mm³/g), além de um aumento de aproximadamente 30% da área superficial, de 3,06 m²/g para 3,96 m²/g, com o aumento da temperatura, acarretando no aumento de área superficial. Assim podemos ratificar a potencial aplicação do biocarvão produzido, como adsorvente para a remediação de solos.

Referências Bibliográficas

BRUUN, S. S.; CLAUSON-KAAS, BOBUL'SKA, L.; THOMSEN, I. K. Carbon dioxide emissions from Biochar in soil: role of clay, microorganisms and carbonates. *European Journal of Soil Science*, 65:52-59, 2014.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2007). Produção da extração vegetal e da silvicultura:Acessoem:07junho2017.Disponívelem:http://www.ibge.gov.br/servidor_arquivos_est/default.php?caminho=./pub/Prod.

NOVOTNY, E. H.; MAIA C. M. B. D. F.; CARVALHO M.T.D.M.; MADARI, B. E. Biocarvão: Pyrogenic Carbon for Agricultural. Critical Review. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 39:321–344, 2015.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; MELQUIZEDEQUE, B. A. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: Desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Química nova*, v. 32, n. 3, pp. 768, 2009.